

14

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05032720 A**

(43) Date of publication of application: 09 . 02 . 93

(51) Int. Cl

C08F 20/14
C04B 26/06
C08F 2/44
C08K 3/00
C08L 33/12
C08L101/00

(21) Application number: 03212645

(22) Date of filing: 30 . 07 . 91

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **SUZUKI TETSUO**
BANDO SATOSHI
ARAKAWA KOJI

(54) **ACRYLIC RESIN PREMIX AND PRODUCTION OF
ACRYLIC SCAGLIOLIA**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject premix containing a specified ratio of unsaturated monomers composed mainly of methyl methacrylate, an inorganic powder and a specified resin fine powder and capable of producing a scagliolia having an excellent glossy surface and excellent in transparency even by short-time molding.

CONSTITUTION: An objective premix composed of (A)

20-60wt.% unsaturated monomers composed mainly of methyl methacrylate, (B) 80-40wt.% inorganic powder preferably composed of aluminum hydroxide and having 0.1-100 μ m (especially preferably 1-30 μ m) particle size in general and (C) 1-25wt.% fine powder of a methyl methacrylate-based resin having 3-5 times degree of swelling to methyl methacrylate (MMA), insoluble in MMA and preferably containing crosslinkages introduced thereto.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(14)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32720

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/14	M L Y	7242-4 J		
C 0 4 B 26/06		6345-4 G		
C 0 8 F 2/44	M C P	7442-4 J		
C 0 8 K 3/00	L H U	7167-4 J		
C 0 8 L 33/12	L J A	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-212645

(22)出願日 平成3年(1991)7月30日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 鈴木 鉄男

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

(72)発明者 坂東 智

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

(72)発明者 荒川 興二

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 アクリル樹脂ブリミックスおよびアクリル人工大理石の製造方法

(57)【要約】

【目的】 取扱性並びに成形性に優れたアクリル樹脂ブリミックス、およびそれを用いる透明感並びに表面平滑性、光沢性に優れたアクリル人工大理石の成形方法を提供することにある。

【構成】 メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体20～60重量%、無機粉末80～40重量%、メタクリル酸メチルに膨潤性を有する樹脂微粒子1～25重量%よりなるアクリル樹脂ブリミックス、およびこれを加圧下に賦形重合硬化するアクリル人工大理石の製造方法。

【効果】 メタクリル酸メチルに膨潤性を有する樹脂微粒子の添加により、アクリル樹脂ブリミックスは取扱性が良好となり、さらに成形性も向上して短時間成形でも美しい鏡面を有する成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体 20～60 重量%、(b) 無機粉末 80～40 重量%、および (c) メタクリル酸メチルに対する膨潤度が 3～15 倍でかつメタクリル酸メチルに不溶の樹脂微粒子 1～25 重量%、よりなるアクリル樹脂ブリミックス。

【請求項 2】 (a) メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体 20～60 重量%、(b) 無機粉末 80～40 重量%、および (c) メタクリル酸メチルに対する膨潤度が 3～15 倍でかつメタクリル酸メチルに不溶の樹脂微粒子 1～25 重量%、よりなるアクリル樹脂ブリミックスを、加圧下に賦形して重合硬化することを特徴とするアクリル人工大理石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアクリル樹脂ブリミックスおよびアクリル人工大理石の製造方法に係わり、特に成形性に優れたアクリル樹脂ブリミックス、およびそれを用いたアクリル人工大理石の効率的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および解決しようとする課題】 アクリル樹脂に無機粉末を充填したアクリル人工大理石は、美しい外観と優れた特性を活かして、キッチン天板や各種カウンタートップ、洗面化粧台、シャワートレー、防水パン、床材、壁材、間仕切り板などに使用されている。このものは一般的にはメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体またはそのシラップに無機粉末を分散含有せしめてスラリーとなし、これを型へ沿わせて重合硬化することにより製造されている。しかしメタクリル酸メチルは沸点が低いので、重合温度は低温にならざるを得ず、そのために重合硬化が遅く、成形時間が時間単位のオーダーになるという欠点があった。

【0003】 一方不飽和ポリエステル樹脂系人工大理石では、ブリミックスより成形品の肉厚 1mm につき 1 分以内と言われる短時間で、効率良く加圧下に高温で成形されているものがあるところから、アクリルの場合もメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体と無機粉末の高粘度混合物すなわちブリミックスを、加圧下に高温で重合硬化する方法が試みられている。しかしアクリル樹脂ブリミックスは、不飽和ポリエステルのように簡単に増粘できないので、べたつきを防いで取扱性をよくするために、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体を高粘度シラップとし、さらに不飽和単量体の使用量を減らして無機粉末を高充填しているが、無機粉末の高充填は成形品の透明感を損ねて高級感を失わせるという欠点がある。またこのようなアクリル樹脂ブリミックスは鏡面型を用いても、短時間成形では成形品面が光沢を欠き、また仮に光沢があっても型から取出して放冷す

ると、次第に光沢が失われるという欠点もあった。

【0004】 したがって本発明の目的は、短時間成形であっても型の鏡面を忠実に転写した美麗なる光沢面を有し、かつ透明感に優れたアクリル人工大理石を与えるアクリル樹脂ブリミックスを提供することにある。他の目的は該ブリミックスを用いた表面光沢、透明感に優れたアクリル人工大理石の効率的な製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべくアクリル樹脂ブリミックスの組成に注目して鋭意検討した結果、メタクリル酸メチルに不溶で膨潤性を有する樹脂微粒子を添加することにより、高濃度シラップを用いなくてもまた無機粉末を高充填しなくても、べたつきのないアクリル樹脂ブリミックスを得ることができ、しかも成形品は透明感に優れ鏡面の転写性が向上することを見出して本発明を完成した。すなわち上記目的は、本発明すなわち、(a) メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体 20～60 重量%、(b) 無機粉末 80～40 重量%、および (c) メタクリル酸メチルに対する膨潤度が 3～15 倍でかつメタクリル酸メチルに不溶の樹脂微粒子 1～25 重量%よりなるアクリル樹脂ブリミックス、および該ブリミックスを加圧下に賦形して重合硬化することによるアクリル人工大理石の製造方法により達成される。

【0006】 以下本発明を詳細に説明する。

【0007】 ブリミックスは、一般的には液状の熱硬化性樹脂、特に不飽和ポリエステル樹脂に、補強材、充填材、硬化剤、着色剤などを練り合わせて作ったパテ状の成形材料を言うが、本発明のアクリル樹脂ブリミックスは、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体に、無機粉末、硬化剤、その他を混合して得られるパテ状の成形材料をいう。

【0008】 本発明に用いられるメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体とは、メタクリル酸メチル単独またはメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との混合物、またはそれらに高分子物質を溶解含有したシラップを指し、高分子物質の構成要素となっているメタクリル酸メチルをも含めて、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体中に占めるメタクリル酸メチルの割合が、50 重量%以上、好ましくは 60 重量%以上、より好ましくは 75 重量%以上のものである。メタクリル酸メチルの割合が 50 重量%未満では、アクリル人工大理石の耐候性能や耐汚染性能が低下するので好ましくない。

【0009】 これらのメタクリル酸メチルと併用し得る他の不飽和単量体は、単独重合あるいはメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体中の他の成分と共重合し得るものであれば、特に制限はない。そのようなものの例としては、例えば 1 分子中の炭素原子数が 2～18 の一価アルコールまたは一価フェノールとアクリル酸また

はメタクリル酸とのエステル、1分子中の炭素原子数が2~4の二価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、弗化ビニリデン、塩化ビニリデン、エチレン、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、グリシジルメタクリレート、などの一官能性不飽和単量体、アクリル酸および/またはメタクリル酸とエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、テトラメチロールメタン、ジメチロールエタン、トリメチロールエタン、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレートなどの多官能性不飽和単量体などをあげることができる。これらのメタクリル酸メチルと併用する他の不飽和単量体は、2種類以上使用することも可能である。アクリル人工大理石の耐熱性能、耐汚染性能などを向上させるために、多官能性不飽和単量体を併用することが望ましい。多官能性不飽和単量体としては、上述のものを使用し得るが、中でもエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが好適である。多官能性不飽和単量体の使用量は、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体総量の0. 1~25重量%、好ましくは2~10重量%である。なおその使用量が0. 1重量%未満であると、アクリル人工大理石の耐熱性能、耐汚染性能などの向上効果に乏しく、一方25重量%を越えるとアクリル人工大理石が脆くなる。

【0010】アクリル樹脂ブリミックスが粘性を有して、成形時の流動性が良好になるように、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体は、高分子物質を溶解含有したシラップであることが望ましい。そのようなシラップは、シラップ総量に対する高分子物質の割合が、下限値は5重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは35重量%以上、上限値は60重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以下のものである。高分子物質の割合が5重量%未満では、ブリミックスが流動性に乏しかったり、重合硬化時間が長くなることがあり、一方60重量%を超えると成形品を高温の成形温度のまま金型から取出した場合、成型品表面の一部が金型に付着して残るために、成形品表面の平滑性と光沢が失われるいわゆる金型付着が生じるようになる。シラップ粘度に関しては無機粉末との混練などに支障がない限り特に制限はなく、流動性に

富んだ低粘度のものから、流動性に乏しい高粘度のものまでが含まれるが、粘度の特に高いものは取扱いが悪いので、通常は1~600ボイズのものが好適である。シラップに溶解含有される高分子物質としては天然高分子物質、合成高分子物質、半合成高分子物質など任意のものを使用することができるが、シラップ中の含有量が多い場合は金型付着が生じやすくなるので、それを防ぐためにブリミックスの成形温度では溶融しない耐熱性を有するものが好ましい。これら高分子物質は2種類以上併用することも可能である。

【0011】アクリル人工大理石には高級感を呈するために、透明感が要求されており、そのためにはシラップに含まれる高分子物質と、シラップの不飽和単量体の重合体とが透明に相溶することが好ましい。そのような組合せとしては、一般に高分子物質の組成とシラップの不飽和単量体の重合体の組成が同一または類似していることが必要である。シラップの製造方法に関しては特に制限はなく、任意の方法で製造することができるが、透明感が要求されるものは、メタクリル酸メチル単独またはメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との混合物の一部を重合して、残り部分に溶解する方法、メタクリル酸メチル単独またはメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との混合物を部分重合する方法、メタクリル酸メチル単独またはメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との混合物の一部を部分重合して、残りの部分に溶解する方法などで、有利に製造することができる。なおこの他にも、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、塩化ビニル-弗化ビニリデン共重合樹脂、エチレン-弗化ビニリデン共重合樹脂それぞれとメタクリル酸メチルとの組合せなども透明性に優れた硬化品を与えるが、そのような組合せは以上に限定されるものではない。

【0012】メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体の使用量は、本不飽和単量体と無機粉末、樹脂微粒子の総量を基準にして20~60重量%、好ましくは22~50重量%、より好ましくは25~40重量%である。メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体の使用量が20重量%未満であると、所望量の無機粉末を充填できなかつたり、充填できてもブリミックスの流動性が悪かったり、またアクリル人工大理石の透明感が失われたりするので好ましくない。一方60重量%を越えるとブリミックスの取扱いが悪いうえ硬化が遅く、また得られるアクリル人工大理石の耐熱性能などが低下するので好ましくない。

【0013】本発明に使用する無機粉末は、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体に不溶で、その重合硬化を妨害しないものであればとくに制限はなく、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、タルク、クレイ、ガラスなどの粉末を使用することができるが、これらに限

定されるものではない。しかしアクリル人工大理石の高級感、耐汚染性能、加工性能などの観点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカが、とりわけ水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。これら無機粉末は 2 種類以上併用することも可能である。

【0014】無機粉末の粒子径は通常 0.1~100 μm 、好ましくは 0.5~50 μm 、より好ましくは 1~30 μm である。粒子径が 100 μm を越えると、アクリル人工大理石に不明瞭で微細な斑点が現われて美観を損ねることがあり、粒子径が 0.1 μm 未満であると、透明感が失われたり充填量が制約されたりするので好ましくない。

【0015】無機粉末の充填量は、アクリル人工大理石に要求される性能などによって定まるものであるが、通常はメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体、樹脂微粒子と無機粉末の総量を基準にして 80~40 重量%、好ましくは 75~50 重量%、より好ましくは 70~55 重量%である。無機粉末の充填量が 80 重量%を越えると充填が困難であり、ブリミックスの流動性が悪化し、アクリル人工大理石の透明感や強度などの特性の低下が発生し、一方 40 重量%未満では、アクリル人工大理石の硬度や耐熱性能などが低下し、大理石様の外観を損なうこととなるので好ましくない。

【0016】本発明に用いられる樹脂微粒子は、メタクリル酸メチルに不溶でかつ膨潤性を有するものである。ここでいう膨潤性を有するとは、25℃において大量のメタクリル酸メチルに 1 時間浸漬して膨潤させた場合の嵩体積と膨潤前の嵩体積の比率で表現した膨潤度が 3~15 倍、好ましくは 5~10 倍であることを意味する。膨潤度が 3 倍未満あるいは全く不溶のものであると添加効果が小さく、短時間成形で得られるアクリル人工大理石は、鏡面型を用いても面に曇りがあり、また仮に鏡面が得られても型から取出して放冷すると、次第に光沢を失ってしまう。一方 15 倍を越えるものあるいはメタクリル酸メチルに溶解するものを用いると、金型付着によって成形品面が平滑性、光沢性に劣り、いずれにしろ鏡面の転写性が不十分なので好ましくない。

【0017】本樹脂微粒子の材質は上記膨潤性を満足するものであれば、合成高分子物質、天然高分子物質、半合成高分子物質などを問わず任意のものを使用することができるが、メタクリル酸メチルに溶解する合成高分子に軽度架橋結合を導入して不溶化したものが最も適切である。架橋結合を導入する方法には特に制限はなく、任意の方法で行うことができるが、多官能性不飽和単量体を共重合する方法が簡便である。多官能性不飽和単量体の共重合量は、0.01~2 重量%、好ましくは 0.05~1 重量%が適切である。多官能性不飽和単量体の使用量が 0.01 重量%未満であると膨潤度が大きすぎ、2 重量%を越えると膨潤度が小さくなるので好ましくない。なその際に、膨潤性を付与するためにメタクリ

ル酸メチルに親和性の大きい不飽和単量体、例えばアクリル酸エステルなどを共重合することが有効である。架橋結合を導入した樹脂微粒子の例としては、架橋ポリスチレン系樹脂、架橋ポリメタクリル酸メチル系樹脂、架橋メタクリル酸メチル-スチレン共重合系樹脂などをあげることができるが、得られるアクリル人工大理石の透明感、耐候性能などの点からメタクリル酸メチル系樹脂が有利である。

【0018】本樹脂微粒子の粒子径は、0.1~100 μm 、好ましくは 1~50 μm 、より好ましくは 10~30 μm である。粒子径が 100 μm を越えるとアクリル人工大理石成形品の表面性が悪くなり、0.1 μm 未満であると取扱い性が悪くまた製造が困難になるので好ましくない。

【0019】本樹脂微粒子の添加量は、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体、無機粉末および本樹脂微粒子の総量を基準にして 1~25 重量%、好ましくは 3~20 重量%、より好ましくは 5~15 重量%である。添加量が 1 重量%未満であれば添加効果に乏しく、25 重量%を越えると高価になるので好ましくない。

【0020】本発明のアクリル樹脂ブリミックスを得る方法には特に制限はなく、各成分を一度にあるいは任意の順序で混合して製造することができる。また高分子物質を溶解含有したシラップを用いる場合、高分子物質をメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との混合物に溶解してシラップとする工程を省いて、他の成分と直接混合することも可能であるが、一旦シラップとして用いる方が均一混合が容易であって有利である。なお本発明に用いるシラップは通常粘度が高いことが多いのでニーダーを用いて攪拌溶解し、そのままニーダーへ他の成分を添加して混練する方法によって、本ブリミックスを好ましく製造することができる。

【0021】本発明のアクリル樹脂ブリミックスの硬さは、アスカーゴム硬度計 C 型で測定した 25℃における硬度（日本ゴム協会規格 S R I S - 0 1 0 1）で 5~90 度、好ましくは 20~50 度である。硬度が 5 度未満であると、プレス成形した時に型の嵌合部からの漏れが多くて加圧できない、スクリュタイプ成形機による押出しや射出ができない、バケツを伏せたような形状の成形品では脱泡が難しい、べたついて取扱い性が悪いなどの不都合があり、一方 90 度を越えると流動性が悪くなって、充填不良が生じたりするので好ましくない。

【0022】本発明で加圧下に賦型して重合硬化するということは、以上に説明したアクリル樹脂ブリミックスを型の中で加圧して賦型すると同時に、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体を重合硬化することを意味する。具体的には圧縮成形、射出成形、押出し成形、移送成形などによって行うことができるが、これらに限定されるものではない。なお重合はこの工程で必ずしも完結する必要はなく、必要に応じて別に設けたポストキ

ューア工程で完結させることも可能である。加圧時の圧力は $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $2 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で選定することができる。

【0023】本発明に使用される型面の材質に関しては特に制限はなく、金属、硝子、セラミックス、樹脂など任意のものを用いることができる。型の構造に関しても特に制限はなく、上述のように圧縮成型、射出成型、押出し成形ダイ、移送成型型など任意のものを使用することが可能である。

【0024】本発明においてアクリル樹脂プリミックスを重合硬化する方法には特に制限はなく、例えばラジカル重合開始剤の存在下または不存在下に加熱する方法、ラジカル重合開始剤と促進剤よりなるいわゆるレッドックス系による方法、紫外線または放射線を照射する方法などをあげることができる。しかし本発明においては、ラジカル重合開始剤の存在下に加熱する方法が有利である。その場合の加熱温度は $75 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で選定することができる。加熱温度は速硬化に対しては高いほうが有利であるが、高温では金型付着が起りやすくなる。

【0025】ラジカル重合開始剤としては、加熱温度で分解するものであれば特に制限はなく、任意のものを使用することができるが、短時間で高重合率を達成するためには、濃度 0.1 mol/l のベンゼン溶液にして 10 時間加熱したとき、初期量の半分が分解する温度（以下 10 時間半減温度と称す。）が 60°C 以下の低温活性ラジカル重合開始剤と、 60°C を越えた高温活性ラジカル重合開始剤とを併用することが有利である。低温活性ラジカル重合開始剤の例としては、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（ 2 -エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 $2,4$ -ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシビバレート、 $2,2'$ -アゾビス（ $2,4$ -ジメチルパレロニトリル）、 $2,2'$ -アゾビス（ 4 -メトキシ- $2,4$ -ジメチルパレロニトリル）などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。高温活性ラジカル重合開始剤としては、 10 時間半減温度が加熱温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲にあるものがより適切である。従って加熱温度が 90°C であれば 10 時間半減温度が $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 110°C であれば $100 \sim 120^\circ\text{C}$ のものが有利である。高温活性ラジカル重合開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、 $1,1$ -ビス（ t -ブチルパーオキシ）- $3,3,5$ -トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、 $2,5$ -ジメチルヘキサン- $2,5$ -ジヒドロパーオキサイドなどをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0026】ラジカル重合開始剤は 2 種類以上併用することが可能である。従って上記低温活性および高温活性ラジカル重合開始剤のそれぞれについても、 2 種類以上の併用が可能であるし、また低温活性ラジカル重合開始剤と加熱温度に応じた高温活性ラジカル重合開始剤を用いた場合に、さらにこれらに相当しないラジカル重合開始剤を併用することも可能である。これらラジカル重合開始剤の使用量は、通常不飽和単量体 100 重量部に対して $0.01 \sim 9$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 4$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 1.5$ 重量部と、高温活性ラジカル重合開始剤 $0.02 \sim 5$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 2$ 重量部とを通常併用することができる。

【0027】本発明のアクリル樹脂プリミックスには必要に応じて、染料、補強材、改質剤、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、難燃化剤、重合開始剤、重合調節剤、さらには木粉や竹粉などの有機充填材などを加えることも可能である。

【0028】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

実施例1～5

スチレンとジビニルベンゼンの混合液を懸濁重合し、表1に示すような膨潤度を有する平均粒径 $12 \mu\text{m}$ のポリスチレン架橋ビーズを得た。なお膨潤度は、 25°C において架橋ビーズをメスシリンダーに入れ、メスシリンダーを数回軽く叩いて詰めた時の体積と、そこへメタクリル酸メチルを十分量加えて 1 時間膨潤させた時の体積との比によって表わした。

【0029】アクリル酸メチル単位を 1 重量%含有する平均重合度 1000 のメタクリル樹脂 8.8 重量部をメタクリル酸メチル 13.2 重量部に溶解し、ついでこれへネオペンチルグリコールジメタクリレート 3 重量部およびステアリン酸 1.5 重量部、 85 重量%磷酸水溶液 1.5 重量部、 $2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)$ ベンゾトリアゾール 0.15 重量部、 $2,2$ -ビス（ t -ブチルパーオキシ）ブタン 3 重量部、ビス（ $4-t$ -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート 0.5 重量部、ジクミルパーオキサイド 0.4 重量部を溶解し、これへ平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム粉末 63 重量部、カット長 3mm のガラス繊維 5 重量部、無定型微粉末シリカ（アエロジルR-972、日本アエロジル（株）製） 2 重量部、および上記ポリスチレン架橋ビーズ 5 重量部を加えてニーダーで混練して、べたつきがなく取扱い性の良いアクリル樹脂プリミックスを得た。得られたこれらプリミックスの 25°C における硬度（高分子計器（株）製アスカーゴム硬度計C型で測定）は $30 \sim 50$ 度であった。クロム鍍金面を有する 150mm 角の平板成形用金型を用い、金型温度を 100°C として上記プリミックスを 10 kg/cm^2 に 0.5

分、ついで $100\text{kg}/\text{cm}^2$ に 4.5 分間加圧して、厚さ 5mm のアクリル人工大理石平板を得た。得られた平板はいずれも充填不良はなく透明感に富み、放冷しても表 1

の 60 度グロス値からわかるように、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を呈していた。

【0030】

表 1

実施例	1	2	3	4	5
膨潤度 (倍)	3	5	7	10	15
60 度グロス (%)	75	80	82	83	82

比較例 1

ポリスチレン架橋ビーズとしてその膨潤度が 2 倍のものをを用いること以外は実施例 1～5 と同じ方法によって、アクリル人工大理石平板を得た。得られた平板は金型から取出して放冷すると次第に光沢を失って、60 度グロス値は 53 % になった。

比較例 2

ポリスチレン架橋ビーズとしてその膨潤度が 2.5 倍のものをを用いること以外は実施例 1～5 と同じ方法によって、アクリル人工大理石平板を得た。得られた平板面は金型付着のために、平滑性、光沢性に劣っていた。

比較例 3

実施例 1～5 において、ポリスチレン架橋ビーズを用いずに、実施例 1～5 の方法を行ってアクリル樹脂ブリミックスを得た。このブリミックスはべたつきがあつて取扱性が悪く、硬度は 5 度未満であつた。

比較例 4

ポリスチレン架橋ビーズ 5 重量部の代わりに、実施例 1～5 と同じ水酸化アルミニウム粉末 5 重量部を用いること以外は、実施例 1～5 と同じ方法によってアクリル樹脂ブリミックスを得た。このブリミックスはべたつきがあつて取扱性が悪く、硬度は 5 度未満であつた。

実施例 6

メタクリル酸メチルにネオペンチルグリコールジメタクリレート少量混合して懸濁重合し、粒径 $10\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル架橋ビーズを得た。このビーズの実施例 1～5 と同じ測定法による膨潤度は 5.6 倍であつた。

【0031】重合度約 8000、重合率約 8 % のメタクリル酸メチル部分重合シラップ 15 重量部に、実施例 1～5 と同じメタクリル樹脂 7 重量部およびネオペンチルグリコールジメタクリレート 3 重量部を加え、ニーダーで混練してメタクリル樹脂を溶解した。これへステアリン酸 1.5 重量部、85 重量 % 磷酸水溶液 1.5 重量部、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール 0.15 重量部、2,2-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)ブタン 3 重量部、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.5 重量部、ジクミルパーオキサイド 0.4 重量部を

溶解し、さらに平均粒径 $50\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム粉末 50 重量部、実施例 1～5 と同じガラス繊維 10 重量部および上記ポリメタクリル酸メチル架橋ビーズ 15 重量部を加えて混練して、べたつきがなく取扱性のよいアクリル樹脂ブリミックスを得た。このブリミックスの実施例 1～5 と同じ方法で測定した硬度は 42 度であつた。

【0032】実施例 1～5 と同じ方法によってこのブリミックスより得た平板は、透明感に富み金型付着による面の荒れもなく、また放冷しても光沢を失うことなく 60 度グロス値は 79 % であつた。

比較例 5

ポリメタクリル酸メチル架橋ビーズの代わりに無架橋のビーズを用いること以外は、実施例 6 と同じ方法によって得た平板の面は、金型付着のために平滑性、光沢性に劣るものであつた。

比較例 6

膨潤度 5.6 倍のポリメタクリル酸メチル架橋ビーズの代わりに、膨潤度 1.5 倍のポリメタクリル酸メチル架橋ビーズを用いること以外は、実施例 6 と同じ方法によって得た平板は、金型から取出して放冷すると次第に曇りを生じ、60 度グロス値は 40 % になった。

【0033】

【発明の効果】アクリル樹脂ブリミックスは、不飽和ポリエステルブリミックスと異なり、増粘が難しいので無機粉末の高充填によってべたつきを防止している。そのために成形品が透明感に欠けるなどの欠点があつた。また成形性においては、成形効率を上げるために高温で成形すると金型付着のために面が汚く、短時間成形では型面の転写性が悪く鏡面型を用いても得られる成形品は面の曇ったものとなり、仮令鏡面品が得られたとしても成形後暫く放冷すると光沢が失われるという欠点があつた。

【0034】これに対して、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体に不溶で膨潤性を有する樹脂微粒子を添加した本発明になるアクリル樹脂ブリミックスは、無機粉末の高充填を行わなくてもべたつきは防止され、また成形品は透明感に優れて金型付着はなく、しかも短時間成形であっても、得られる成形品は、型の鏡面を忠

11

実に転写して光沢に富んだ美しい面を有し、そのまま放置しても光沢が失われることはない。従って本発明のアクリル樹脂ブリミックスを用いることにより、表面光

12

沢、平滑性、透明感に優れたアクリル人工大理石を、短時間成形によって効率良く成形することが可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 8 L 101/00

識別記号

L S Z

庁内整理番号

7167-4 J

F I

技術表示箇所